# (19)日本国特許庁(JP) (12) 公開特許公報(A)

FΙ

(11)特許出願公開番号

# 特開平4-304465

(43)公開日 平成4年(1992)10月27日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

庁内整理番号 識別記号

8305-2H

技術表示箇所

G 0 3 G 5/06

3 1 2 3 1 5 Z 8305-2H

審査請求 未請求 請求項の数9(全 15 頁)

(21)出願番号 特願平3-68657

(22)出願日 平成3年(1991)4月2日 (71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 天野 雅世

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 黒田 昌美

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 古庄 昇

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

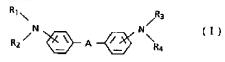
(74)代理人 介理士 山口 巖

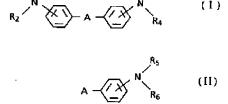
# (54) 【発明の名称】 電子写真用感光体

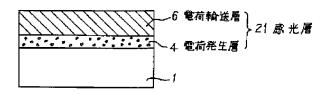
## (57) 【要約】

【目的】感度に優れる感光体を得る。

【構成】感光層に一般化学式(I)または(II)で示さ れる電荷輸送物質を用いる。







#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性基体上に感光層を有し、感光層は一 般化学式(I)のアミン化合物を電荷輸送物質として含 むことを特徴とする電子写真用感光体。

#### 【化1】

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & & \\
R_2 & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_3 & & \\
R_4 & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_3 & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_4 & & \\
\end{array}$$

(式中Aは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子のうちの少 10 なくとも一種類の原子を含有する置換もしくは無置換の 複素環基を表し、R1, R2, R3 およびR4 はそれぞ れ置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、また は芳香族複素環基を表す。)

【請求項2】請求項1記載の感光体において、一般化学 式(I)のアミン化合物はR1, R2, R3, R4 がそ れぞれCH。基であることを特徴とする電子写真用感光

【請求項3】請求項1記載の感光体において、一般化学 式(I)のアミン化合物はR1, R2がそれぞれCH3 基、R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> がそれぞれC<sub>2</sub> H<sub>5</sub> 基であることを特徴 とする電子写真用感光体。

【請求項4】請求項1記載の感光体において、一般化学 式(I)のアミン化合物はR1, R2がそれぞれCH3 基、Ra、Raがそれぞれフェニル基であることを特徴 とする電子写真用感光体。

【請求項5】請求項1記載の感光体において、一般化学 式(I)のアミン化合物はR1, R2がそれぞれC2H 5 基、R3 , R4 がそれぞれCH2 - C6 H5 基である ことを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項6】導電性基体上に感光層を有し、感光層は一 般化学式(II)のアミン化合物を電荷輸送物質として含 むことを特徴とする電子写真用感光体。

#### 【化2】

$$A = \bigotimes^{N_5} \binom{11}{R_6}$$

(式中Aは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子のうちの少 複素環基を表し、Rs およびR6はそれぞれ置換もしく は無置換のアルキル基、アリール基、または芳香族複素 環基を表す。)

【請求項7】請求項6記載の感光体において、一般化学 式(II) のアミン化合物はR<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> がそれぞれCH<sub>3</sub> 基であることを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項8】請求項6記載の感光体において、一般化学 式 (II) のアミン化合物はRs がCH3 基、Rs がC2 H<sub>5</sub> 基であることを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項9】請求項6記載の感光体において、一般化学 50 たことのない新しい有機材料を用いることにより、高感

式(II)のアミン化合物はR。がCH。基、R。がフェ

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】この発明は電子写真用感光体の感 光層に係り、特に電荷輸送物質が新規な電子写真用感光 体に関する。

二ル基であることを特徴とする電子写真用感光体。

[0002]

【従来の技術】従来より電子写真用感光体(以下感光体 とも称する) の感光材料としてはセレンまたはセレン合 金などの無機光導電性物質、酸化亜鉛あるいは硫化カド ミウムなどの無機光導電性物質を樹脂結着剤中に分散さ せたもの、ポリーN-ビニルカルバゾールまたはポリビ ニルアントラセンなどの有機光導電性物質、フタロシア ニン化合物あるいはビスアゾ化合物などの有機光導電性 物質を樹脂結着剤中に分散させたものや真空蒸着させた ものなどが利用されている。

【0003】また、感光体には暗所で表面電荷を保持す る機能、光を受容して電荷を発生する機能、同じく光を 受容して電荷を輸送する機能とが必要であるが、一つの 層でこれらの機能をあわせもったいわゆる単層型感光体 と、主として電荷発生に寄与する層と暗所での表面電荷 の保持と光受容時の電荷輸送に寄与する層とに機能分離 した層を積層したいわゆる積層型感光体がある。これら の感光体を用いた電子写真法による画像形成には、例え ばカールソン方式が適用される。この方式での画像形成 は暗所での感光体へのコロナ放電による帯電、帯電され た感光体表面上への原稿の文字や絵などの静電潜像の形 成、形成された静電潜像のトナーによる現像、現像され 30 たトナー像の紙などの支持体への定着により行われ、ト ナー像転写後の感光体は除電、残留トナーの除去、光除 電などを行った後、再使用に供される。

【0004】近年、可とう性、熱安定性、膜形成性など の利点により、電荷輸送能の優れた光導電性有機化合物 の感光体への応用が数多く提案されている。例えばオキ サジアゾール化合物としては、米国特許第318944 7号明細書、ピラゾリン化合物としては特公昭59-2 023号公報、またヒドラゾン化合物としては特公昭5 5-42380号、特開昭57-101844号、特開 なくとも一種類の原子を含有する置換もしくは無置換の 40 昭54-150128号などにより種々の電荷輸送材料 が知られている。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】上述のように有機材料 は無機材料にない多くの長所を持つが、また同時に電子 写真感光体に要求されるすべての特性を充分に満足する ものが得られていないのが現状であり、特に感度および 繰り返し連続使用時の特性に問題があった。

【0006】本発明は、上述の点に鑑みてなされたもの であって、感光層に電荷輸送物質として今まで用いられ

度で繰り返し特性の優れた複写機用およびプリンター用 電子写真用感光体を提供することを目的とする。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】上述の目的はこの発明によれば導電性基体上に感光層を有し、感光層は一般化学式(I)または一般化学式(II)のアミン化合物を電荷輸送物質として含むとすることにより達成される。

#### [0008]

【化3】

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & R_3 \\
R_2 & R_4
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_3 \\
R_4
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_5 \\
\end{array}$$

【0009】(式中Aは、窒素原子,酸素原子,硫黄原子のうちの少なくとも一種類の原子を含有する置換もしくは無置換の複素環基を表し、 $R_1$  ,  $R_2$  ,  $R_3$  ,  $R_4$  ,  $R_5$  ,  $R_6$  はそれぞれ置換もしくは無置換のアル 20 キル基、アリール基、または芳香族複素環基、を表\*

## \*す。)

## [0010]

【作用】前記一般化学式(I)または(II)で示されるアミン化合物を感光層に用いた例は知られていない。本発明者らは、前記目的を達成するために各種有機材料について鋭意検討するなかで、これらアミン化合物について数多くの実験を行った結果、その技術的解明はまだ充分なされてはいないが、このような前記一般化学式(I)または(II)で示される特定の骨格を有するアミン化合物を電荷輸送物質として使用することが、電子写真特性の向上に極めて有効であることを見出し、高感度で繰り返し特性の優れた感光体を得るに至ったのである。

# [0011]

【実施例】本発明に用いられる前記一般化学式(I)または(II)で示されるアミン化合物の具体例が表 $1\sim$ 表8に示される。化学式としては $I-1\sim I-80$ および $II-1\sim II-80$ の化合物である。

[0012]

#### 【表1】

$ \begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \end{array} $ $ \begin{array}{c} N \\ R_4 \end{array} $ $ \begin{array}{c} N \\ R_4 \end{array} $ $ \begin{array}{c} N \\ R_4 \end{array} $										
化学式	Ř,	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R4	化学式	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ŕ <sub>3</sub>	Rq	
I- 1	- <b>€</b> ⊣₃	−CH <sub>3</sub>	-СИ3	-CH <sub>3</sub>	I-11	−C2H5	−¢ <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- C₂H5	~ C₂Hs	
I-2	-СН3	-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	−C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1-12	<♡	<♡	♦		
1-3	-CH <sub>3</sub>	−CH <sub>3</sub>	<♡	<♡	I-13	-сн₂-⟨	-04 <sub>2</sub> -🚫	-он <sub>г</sub> -	-сн <sub>2</sub> -{	
I-4	C <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	-C2Hs	-cH₂-⟨	-CH₂-⟨>	I-14	<b>∕</b> >04,	<b>€</b> Сн,	<b>€</b>	<b>⊘</b> ª	
I-5	⊶C₂H5	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>€</b> }-C+•,	-{-Сиз	I-15	Q.	Q.	< <u></u>	(Q)	
I-6	-CH <sub>3</sub>	-{\(\)_(H3)	-CH <sub>3</sub>	<b>₹</b>	I-16	8	8		Ø	
Ĭ-7	–C⊣3		−CH3	XXX	I- 17	<b>√</b> , Ŋ	$\mathcal{L}_{s}$	$\mathcal{L}_{s}$	$\ell_s$	
í-a	−СН3	$I_s$	-CH <sub>3</sub>	[5]	I 18	Д <sub>ъ</sub> усн₃	Z <sub>s</sub> D <sub>cn3</sub>	√, 1/ <sub>CM3</sub>	<b>₹</b> , 1.c.	
I-9	−C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	€ <sub>5</sub> D CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	√s J CHs	I-19	-012 (s)	-сн₂ДѕЎ	-CH2-[5]	-CH₂ √ 5	
I-10	−C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-сн <sub>2</sub> Д <sub>5</sub> ))	−C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH2-(5)	1-20	-(C)N	() <sub>N</sub>		<b>₹</b>	

[0013]

50 【表2】

	$R_1$ $R_2$ $N$ $R_4$ $N$ $R_4$ $N$										
化学式	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	化学式	R <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>		
I-21	–CH3	CH3	СН₃	−CH₃	I-31	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- C₂H₅	-C₂H₅	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
I-22	СН3	−СН3	–C₂Hş	– C₂H5	I-32	<b>(</b>	<b>(</b>	$\Diamond$	$\bigcirc$		
I-23	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		<□>	I-33	-сн₂-⟨⟩	-CH <sub>2</sub> -	-ar <sub>2</sub> -(_)	-a+,-{\rightarrow}		
Ĭ-24	0	<b>(</b> )	-сн₂-⟨⟩	-CH₂-⟨	I-34	-⟨_>сн,		€_>сн,			
I-25	$\Diamond$	$\Diamond$		€СН₃	I-35	⟨CH₃	Q.	<b>₹</b>	-€С		
1-26	€СН₃	Ş	Ć≻ <sup>c</sup> H³	(Q <sup>£</sup>	I-36				X		
T-27	~CH₃		-CH3	8	I-37	$\mathcal{L}_{s}$	$\mathcal{L}_{\mathfrak{s}}$	<b>√</b> 5	<b>₹</b> ,Ŋ		
I-26	−CH <sub>3</sub>	[,]	_CH3	L,D	T-38	√s b cH₃	<b>√</b> , <b>)</b> СН3	$I_{5}$ $L_{\text{ch}_{3}}$	<b>₹</b> \$\Lough		
I-29	£ 3	₹\$\\\\_\$\\\\_\$\\\_\$	4,3	$\ell_s$ $\downarrow_{ch_s}$	I-39	-сн₂-{ѕу	-сн <sub>2</sub> Д <sub>5</sub> ])	-сн <sub>2</sub> Д _ ј	-сн₄ Дѕу		
I-30	<b>√</b> s \$	-сн₂-€_5)}	₹ <sub>s</sub> ÿ	-GHz-( 5)	I-40	<b>√</b> N	<b>€</b> N	<b>√</b> N	<b>⟨</b> ∑ <sub>N</sub>		

【0014】 【表3】

	R <sub>1</sub> N R <sub>2</sub> (1-e)										
化学式	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R3	R <sub>4</sub>	化学式	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>		
I-41	C+₃	−CH3	–CH₃	-CH₃	I-51	C₂H5	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- C₂H₅		
I-42	−CH3	− CH <sub>3</sub>	ÇH₃ -C-CH₃ CH₃	다. -C-CH3 -K1	1-52		$\Diamond$	♦	$\Diamond$		
I-43	CH₃ -C - CH₃ CH₃	ÇH₃ -Ç-CH₃ CH₃	0		I-53	-CH <sub>2</sub> -	-сн <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	-c+ <sub>2</sub> -<		
I-44	CH3 CH3 CH3	CH <sub>5</sub> -C-CH <sub>3</sub>	-сн <sub>х</sub> -	-CH <sub>2</sub> -{	I-54	€СН3	<b>√</b> >сн,	-{○}-сн₃	-€СН3		
I-45			<>>□	Š.	I55	Ş.	⟨Ç	< <u></u> CH₂	-⟨Сн₃		
I-46	−C₂H₅	<>> <	C₂Hş	Ş	I-56	8	8	00			
T-47	<b>₽</b>		<b>€</b>		I-57	$I_{5}$	$\mathcal{L}_{s}$	$\ell_s$	<b>₹</b> ,		
I-48	⟨Ç <sub>CH3</sub>	4,3	<del>.</del>	4,3	I-58	<b>√</b> 5 <b>√</b> CH3	√ <u>,</u> √, 2H3	√ <sub>s</sub> ∑ <sub>cHs</sub>			
I-49	₹.	<b>√</b> <sub>5</sub>	-ÓQ <sub>CH3</sub>	<b>√</b> 5 \\ _CH3	I-59	-сн <sub>г</sub> Д <sub>s</sub> 》	-CH <sub>2</sub> -( 5 )	-CH2-( 5)	-CH <sub>2</sub> -( 5)		
I-50		-сн <sub>е</sub> . $\!$	<del>С</del> ,	-сн₂∠(ѕ)	I-60			<b>€</b> N	<b>√</b> N		

[0015] [表4]

9

	$ \begin{array}{c c} R_1 \\ R_2 \end{array} $ $ \begin{array}{c c} N \\ \end{array} $ $ \begin{array}{c c} N \\ \end{array} $ $ \begin{array}{c c} R_3 \\ \end{array} $ $ \begin{array}{c c} R_4 \end{array} $ $ \begin{array}{c c} R_4 \end{array} $										
化学式	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	化学式	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Rg	Rq		
I-61	– CH\$	-CH₃	-СН₃	-СН3	I-71	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	−C₂H5	- C₂Hs	– C₂H₅		
I-62	– CH <sub>5</sub>	– СН3	−C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I-72	$\Diamond$	$\Diamond$	$\bigcirc$	$\bigcirc$		
I-63	- C₂H <sub>S</sub>	-C₂H <sub>5</sub>	<>>	<♡	I-73	-04 <sub>2</sub> -{	-ck₂-⟨⟩	-снұ-()	-CH <sub>2</sub> -		
I-54	−CH3	- CH <sub>3</sub>	-сн,-	-CH <sub>2</sub> -	I-74	€ сн,	€Усн,	<b>⟨_</b> }-cH₃	€СН3		
I-65	−CH3	− CH³	<b>⟨</b> ⟩⊶	-{_}-си,	Î-75	<b>₹</b>	<b>√</b>	<b>⟨</b>	<b>₹</b>		
I-66		< <u></u> € <	$\bigcirc$	<b>₹</b>	176			X			
I-67	− <b>C</b> H <sub>3</sub>		−СН <sub>З</sub>		I-77	√s))	4, D	√ <u>°</u> }}	$I_{s}$		
I-68	– <b>C</b> H₃	<b>4,</b> 3	–ભ₃	<i>L</i> , )	I-78	√s D cH3	<b>√</b> , ∫ <sub>CH</sub> ,	<b>₹</b> , \\ _CH <sub>3</sub>	<b>₹</b> \$\\\\_5 \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\		
I-69	ÇH₃	[] Lok3	– CH₃	$\ell_s$ $\!$	I-79	-CH2 ( 5 )	-сн <sub>г</sub> Д <sub>5</sub> ])	-сн <sub>2</sub> Д <sub>5</sub> ))	-CH <sub>2</sub> $( \frac{1}{5} )$		
I-70	-CH3	-сн2-(5)	-CH₃	-CH <sub>2</sub> -((5))	I-80	( <u>S</u>	( <u>*</u>	<b>⟨</b>	<b>€</b> N		

[0016] [表5]

		(\$)	N R <sub>6</sub>	(1	I – a)
化学式	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	化学式	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
Π-1	-СН <sub>3</sub>	− CH <sub>3</sub>	П – 11	−C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- <b>C</b> ₂H <sub>5</sub>
II – 2	−CH <sub>3</sub>	− C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	II –12		
II – 3	−СН3	$\bigcirc$	П – 13	-СН2-⟨⟩	-сн₂-⟨⟩
II – 4		-сн₂-⟨⟩	П – 14	-СН₃	<b>€</b> CH3
II –5		-{_}-CH3	II – 15	-⟨CH3	€Сн,
II –6		-⟨Ç <sub>CH3</sub>	II 16		
II – 7	−CH <sub>3</sub>		II – 17	$I_s$	(s)
II –8	−CH <sub>3</sub>	$\mathcal{L}_{s}$	II – 18	<b>√</b> 5 ∑ CH₃	<b>√</b> 5 \\ CH₃
II –9	∠ <sub>s</sub> Ŋ	<b>√</b> <sub>5</sub> <b>√</b> <sub>CH3</sub>	II – 19	-CH <sub>2</sub> ( 5 )	-CH2-( 5)
II - 10	$\mathcal{L}_{s}$	-CH <sub>2</sub> -(5)	II –20	-⟨	<b>√</b> N

[0017] [表6]

-		
	~	
	.,	

	0		$N < \frac{R_5}{R_6}$	(1	I –b)
化学式	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	化学式	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
II –21	CH₃	−CH <sub>3</sub>	II –31	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	– C₂H₅
П – 22	-CH <sub>3</sub>	- C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	II –32		
Π –23	−CH <sub>3</sub>		П –33	-сн <sub>2</sub> -	-сн₂-⟨⟩
II – 24	– C₂H5	-сн₂-⟨⟩	П –34	-⟨⟩-сн₃	-СН3
II – 25	− CH <sub>3</sub>	-{	П –35	-{	CH3
II – 26	−CH <sub>3</sub>	-{CH₃	П –36		
II –27	-⟨□⟩ <sub>CH3</sub>		II –37	_(s)	[s]
П –28	CH <sub>3</sub>	$\mathcal{L}_{s}$	П –зв	<u>√</u> 5 )}_CH₃	<b>√</b> <sub>5</sub> <b>√</b> <sub>CH3</sub>
П —29	−CH <sub>3</sub>	√ 2 / CH3	П – 39	-CH2-{\bigs_2}	-CH <sub>2</sub> -(5)
II 30	−CH₃	-CH <sub>2</sub> ( 5 )	II -40	- <b>⟨</b> N	-⟨

[0018] [表7]

15

	$ \begin{array}{c c}  & R_5 \\  & R_6 \end{array} \qquad (II-e) $								
	\s\								
化学式	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	化学式	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>				
II –41	−CH <sub>3</sub>	−CH <sub>3</sub>	II ~51	C₂H5	-C₂H5				
II -42	CH₃ -C-CH₃ -CH₃	CH <sub>3</sub> -C - CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	П –52						
II –43	CH₃ −C −CH₃ i CH₃		II -53	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -				
II – <b>4</b> 4	CH₃	-CH <sub>2</sub> -	II –54	-€_>-СН3	-€Сн₃				
II –45	– CH <sub>3</sub>	-{_>CH <sub>3</sub>	II –55	-{CH₃	CH₃				
II -46	−C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-⟨ÇH3	II –56						
II – <b>47</b>	<b>₹</b>		II –57	$\mathcal{L}_{s}$	L <sub>s</sub> )				
II -48	-{_}	[ [ ]	II -58	<b>√</b> 5 <b>№</b> CH3	<u>√</u> <sub>s</sub> у⊢сн₃				
II 49	-⟨CH <sub>3</sub>	CH3	II –59	-CH <sub>2</sub> -( 5)	-CH <sub>2</sub> -( s				
II - 50	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> (5)	II - 50	<b>√</b> ∑n	√∑ <sub>N</sub>				

[0019] [表8]

17					<u></u> -			
化学式	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	化学式	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>			
II -61	−CH₃	− CH <sub>3</sub>	П –71	– C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			
II – 62	−CH3	C₂H5	Π -72					
И -63	– C₂H5	- <>>	П –73	-CH <sub>2</sub> -	-сн <sub>2</sub> -			
II – 64		-CH <sub>2</sub> -	II -74	-СН3	-€			
II - 65		-{_>-CH3	II –75	-⟨\	СН₃			
II – 66		-⟨∑ <sub>CH3</sub>	II -76					
II –67	−C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		II –77	$\mathcal{L}_{s}$	L <sub>s</sub> )			
II -68	−C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\mathcal{L}_{s}$	П –78	<b>√</b> <sub>5</sub> <b>)</b> <sub>CH₃</sub>	<b>√</b> <sup>2</sup> <b>№</b> CH3			
П –69	[s]	<b>√</b> <sub>5</sub> <b>√</b> <sub>CH₃</sub>	II79	-сн <sub>2</sub> -{[5]}	-CH <sub>2</sub> -( 5 )			
II - 70	<b>₹</b> 3	-CH <sub>2</sub> -( 5)	II –80	-⟨∑n	-(C)N			

【0020】次に、前記化合物の合成例を例示すると以 下の通りである。すなわち、化学式 I-12のジアミン 化合物は、2,5-ビス(4'-ジアミノフェニル)-1,4-ジチインをヨードベンゼン中に加え、さらに炭 酸カリウムを原料アミンの4.2倍モル,および銅粉末 を触媒量加えて加熱還流した後、通常の後処理を行うこ とにより得られる。また、化学式II-14のアミン化合 物は、2-フェニル-5-アミノフェニル-1, 4-ジ チインをヨードトルエン中に加え、さらに炭酸カリウム えて加熱還流した後、通常の後処理を行うことにより得 られる。さらに、上記合成例以外の化合物についても、 同様の方法、あるいは既知の方法で合成することができ る。

【0021】本発明の感光体は前述のようなアミン化合 物を感光層中に含有させたものであるが、これらアミン 化合物の応用の仕方によって、図1、図2あるいは図3 に示したごとくに用いることができる。

【0022】図1~図3は本発明の感光体の概念的断面 図で、1は導電性基体、20,21,22は感光層、3 50 することが必要なためである。

は電荷発生物質、4は電荷発生層、5は電荷輸送物質、 6は電荷輸送層、7は被覆層である。

【0023】図1は、導電性基体1上に電荷発生物質3 と電荷輸送物質5であるアミン化合物を樹脂バインダー (結着剤) 中に分散した感光層20 (通常単層型感光体 と称せられる構成)が設けられたものである。

【0024】図2は、導電性基体1上に電荷発生物質3 を主体とする電荷発生層4と、電荷輸送物質5であるア ミン化合物を含有する電荷輸送層6との積層からなる感 を原料アミンの2.1倍モル、および銅粉末を触媒量加 40 光層21 (通常積層型感光体と称せられる構成)が設け られたものである。

> 【0025】図3は、図2の逆の層構成のものである。 この場合には、電荷発生層4を保護するためさらに被覆 層7を設けるのが一般的である。

> 【0026】図2および図3に示す2種類の層構成とす る理由は、負帯電方式として通常用いられる図2の層構 成で正帯電方式で用いようとしても、これに適合する電 荷輸送物質がまだ見つかっておらず、したがって、正帯 電方式の感光体として現段階では図3に示した層構成と

【0027】図1の感光体は、電荷発生物質を電荷輸送 物質及び樹脂バインダーを溶解した溶液中に分散せし め、この分散液を導電性基体上に塗布することによって 作成できる。

【0028】図2の感光体は、導電性基体上に電荷発生 物質を真空蒸着するか、あるいは電荷発生物質の粒子を 溶剤または樹脂バインダー中に分散して得た分散液を塗 布、乾燥し、その上に電荷輸送物質および樹脂バインダ ーを溶解した溶液を塗布、乾燥することにより作成でき

【0029】図3の感光体は、電荷輸送物質および樹脂 バインダーを溶解した溶液を、導電性基体上に塗布、乾 燥し、その上に電荷発生物質を真空蒸着するか、あるい は電荷発生物質の粒子を溶剤または樹脂バインダー中に 分散して得た分散液を塗布、乾燥し、さらに被覆層を形 成することにより作成できる。

【0030】導電性基体1は感光体の電極としての役目 と同時に他の各層の支持体となっており、円筒状、板 状、フィルム状のいずれでも良く、材質的にはアルミニ ウム、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属、あるいはガ ラス、樹脂などの上に導電処理をほどこしたものでも良 65

【0031】電荷発生層4は、前記したように電荷発生 物質3の粒子を樹脂バインダー中に分散させた材料を塗 布するか、あるいは、真空蒸着などの方法により形成さ れ、光を受容して電荷を発生する。また、その電荷発生 効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層6お よび被覆層7への注入性が重要で、電場依存性が少なく 低電場でも注入の良いことが望ましい。電荷発生物質と しては、無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニ 30 ンなどのフタロシアニン化合物、各種アゾ、キノン、イ ンジゴ顔料あるいは、シアニン、スクアリリウム、アズ レニウム、ピリリウム化合物などの染料や、セレンまた はセレン化合物などが用いられ、画像形成に使用される 露光光源の光波長領域に応じて好適な物質を選ぶことが できる。電荷発生層は電荷発生機能を有すればよいの で、その膜厚は電荷発生物質の光吸収係数より決まり一 般的には  $5 \mu$  m以下であり、好適には  $1 \mu$  m以下であ る。電荷発生層は電荷発生物質を主体としてこれに電荷 輸送性物質などを添加して使用することも可能である。 樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート, ポリエス テル、ポリアミド、ポリウレタン、塩化ビニル、フェノ キシ樹脂、ポリビニルブチラール、エポキシ、ジアリル フタレート樹脂、シリコン樹脂、メタクリル酸エステル の重合体および共重合体などを適宜組合わせて使用する ことが可能である。

【0032】電荷輸送層6は樹脂バインダー中に有機電 荷輸送性物質として前記一般化学式(I)または(II) で示されるアミン化合物を分散させた塗膜であり、暗所 は電荷発生層から注入される電荷を輸送する機能を発揮 する。樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート,ポ リエステル, ポリアミド, ポリウレタン, エポキシ, シ リコン樹脂、メタクリル酸エステルの重合体および共重 合体などを用いることができる。

20

【0033】被覆層7は暗所ではコロナ放電の電荷を受 容して保持する機能を有しており、かつ電荷発生層が感 応する光を透過する性能を有し、露光時に光を透過し、 電荷発生層に到達させ、発生した電荷の注入を受けて表 10 面電荷を中和消滅させることが必要である。被覆材料と しては、ポリエステル、ポリアミドなどの有機絶縁性皮 膜形成材料が適用できる。また、これら有機材料とガラ ス樹脂、SiO2 などの無機材料さらには金属、金属酸 化物などの電気抵抗を低減せしめる材料とを混合して用 いることもできる。被覆材料としては有機絶縁性皮膜形 成材料に限定されることはなくSiO2などの無機材料 さらには金属、金属酸化物などを蒸着、スパッタリング などの方法により形成することも可能である。被覆材料 は前述の通り電荷発生物質の光の吸収極大の波長領域に 20 おいてできるだけ透明であることが望ましい。

【0034】被覆層自体の膜厚は被覆層の配合組成にも 依存するが、繰り返し連続使用したとき残留電位が増大 するなどの悪影響が出ない範囲で任意に設定できる。

【0035】実施例1x型無金属フタロシアニン(H2 化合物100重量部をポリエステル樹脂(商品名バイロ ン200:東洋紡製)100重量部とテトラヒドロフラ ン(THF)溶剤とともに3時間混合機により混練して 塗布液を調整し、導電性基体であるアルミ蒸着ポリエス テルフィルム (AI-PET) 上に、ワイヤーバー法に て塗布して、乾燥後の膜厚が15μmになるように感光 体を作成した。

# 【0036】実施例2

前記化学式 I-2で示されるアミン化合物80重量部と ポリカーボネート樹脂(商品名パンライトL-122 5:帝人化成製) 100重量部を塩化メチレンに溶解し てできた途液をアルミ蒸着ポリエステルフィルム基体上 にワイヤーバーにて塗布し、乾燥後の膜厚が15μmに なるように電荷輸送層を形成した。このようにして得ら 40 れた電荷輸送層上に、ボールミルにより150時間粉砕 処理したチタニルフタロシアニン (TiOPc) 50重 量部、ポリエステル樹脂(商品名バイロン200:東洋 紡製) 50重量部、THF溶剤とともに3時間混合機に より混練して塗布液を調整し、ワイヤーバーにて塗布し て、乾燥後の膜厚が1μmになるように電荷発生層を形 成した。

#### 【0037】実施例3

実施例2において、TiOPcに変えて下記構造式で示 されるスクアリリウム化合物を用い、電荷輸送物質を前 では絶縁体層として感光体の電荷を保持し、光受容時に 50 記化学式 I-3で示されるアミン化合物に変えて実施例

2と同様に感光体を作製した。

[0038]

【化4】

#### 【0039】 実施例4

実施例 2 において、T i O P c に変えて例えば特開昭 4 7-37543 に示されるようなビスアゾ顔料であるクロロダイアンブルーを用い、電荷輸送物質を前記化学式 I-4 で示されるアミン化合物に変えて実施例 2 と同様に感光体を作製した。

【0040】このようにして得られた感光体の電子写真特性を川口電機製静電記録紙試験装置「SP-428」を用いて測定した。感光体の表面電位Vs (ボルト)は暗所で+6.0kVのコロナ放電を10秒間行って感光\*

\*体表面を正帯電せしめたときの初期の表面電位であり、 続いてコロナ放電を中止した状態で2秒間暗所保持した ときの表面電位 Va(ボルト)を測定し、さらに続いて 感光体表面に照度 2 ルックスの白色光を照射して Vaが 半分になるまでの時間(秒)を求め半減衰露光量 E1/2 (ルックス・秒)とした。また、照度 2 ルックスの白色 光を 1 0 秒間照射したときの表面電位を残留電位 Vr(ボルト)とした。また、実施例 1~3 については、 長波長光での高感度が期待できるので、波長 7 8 0 nmの単色光をもちいたときの電子写真特性も同時に測定した。すなわち、Vaまでは同様に測定し、次に白色光の 替わりに 1 μ Wの単色光 (7 8 0 nm)を照射して半減 衰露光量 (μ J / c m²)を求め、また、この光を 1 0 秒間感光体表面に照射したときの残留電位 Vr(ボルト)を測定した。測定結果を表 9 に示す。

22

[0041]

【表9】

光 源	白 色 光			7 8 0 n m 波 長 光			
	Vs (ボルト)	V, (ポルト)	E <sub>1/2</sub> (ルックス ・秒)	Vs (ボルト)	V, (ボルト)	E <sub>1/2</sub> (μ J / cm <sup>2</sup> )	
実施例 1 実施例 2 実施例 3 実施例 4	650 660 680 620	2 0 3 0 2 5 4 5	2. 8 2. 2 2. 4 2. 1	6 2 0 6 3 5 6 9 0	2 5 3 0 3 0 —	2. 1 1. 9 1. 7	

【0042】表9に見られるように、実施例1.2、3.4は半減衰露光量、残留電位ともに遜色はなく、また表面電位でも良好な特性を示している。また、実施例 $1\sim3$ においては波長780nmの長波長光でも高感度を示し、半導体レーザプリンタ用として充分使用可能であることが判る。

# 【0043】実施例5

厚さ $500\mu$ mのアルミニウム板上に、セレンを厚さ $1.5\mu$ mに真空蒸着し電荷発生層を形成し、次に、化学式II-1で示されるアミン化合物100重量部とポリカーボネート樹脂(PCZ200:=菱ガス化学製)100重量部を塩化メチレンに溶解してできた塗液をワイヤーバーにて塗布し、乾燥後の膜厚が $20\mu$ mになるように電荷輸送層を形成した。この感光体においては、 $V_8=-650$  V,  $V_r=-25$ ,  $E_{1/2}=1$ .  $4\nu$ 9クス・秒と良好な結果が得られた。

# 【0044】実施例6

実施例2と同様にx型無金属フタロシアニン50重量部、塩化ビニル共重合体(商品名MR-110:日本ゼオン製)50重量部を塩化メチレンとともに3時間混合機により混練して塗布液を調製し、アルミニウム支持体 50

30 上に約1μmになるように塗布し、電荷発生層を形成した。次に、化学式II-2で示されるアミン化合物100 重量部、ポリカーボネート樹脂(パンライトL-1250)100重量部、シリコンオイル0.1重量部を塩化メチレンで混合し、電荷発生層の上に約15μmとなるように塗布し、電荷輸送層を形成した。このようにして得られた感光体においては、V<sub>8</sub>=-680V, E<sub>1/2</sub>=1.1ルックス・秒と良好な結果が得られた。

#### 【0045】実施例7

実施例 6 において、無金属フタロシアニンに変えて下記 40 構造式で示されるビスアゾ顔料を用い、また電荷輸送物質を化学式II-3で示されるアミン化合物に変えて実施例 6 と同様に感光体を作成した。このようにして得られた感光体においては、 $V_s=-630$  V,  $E_{1/2}=1$ . 7 ルックス・秒と良好な結果が得られた。

[0046]

【化5】

【0047】実施例8

化学式 I - 5 ないし化学式 I - 8 0 および化学式II - 1\*

\*ないし化学式II-80それぞれについて実施例4と同様に感光体を作成し「SP-428」を用いて測定した結果を表10および表11に示す。暗所で+6.0kVのコロナ放電を10秒間行い正帯電せしめ、照度2ルックスの白色光を照射した場合の半減衰露光量E1/2 (ルックス・秒)で示した。

[0048]

【表10】

·	,				
化学式	E <sub>1/2</sub> (ルックス ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	化学式	E <sub>1/2</sub> (ルックス - 秒)	化学式	E 1/2 (ルックス ・ 秒 )
- 5	1. 8	l — 3 1	2. 5	! - 5 6	2, 0
6	2. 1	3 2	2. 1	5 7	2. 1
7	2. 0	3 3	2. 8	5 8	1. 8
8	1. 9	3 4	1.6	5 9	1.6
9	2. 5	3 5	17	60	1. 7
1 0	2. 7	36	2. 2	6 1	2. 2
1 1	1. 1	3 7	2.0	62	2. 3
1 2	2. 3	38	1.8	63	1.8
13	2. 0	3 9	1. 6	64	1. 6
1.4	2.4	4 0	1. 2	6.5	2. 2
15	1. 6	4 1	2. 1	66	2. 1
16	1. 3	42	2.5	67	2. 0
1.7	1. 9	43	2.8	6.8	1.8
1.8	2. 0	4 4	3.0	69	2. 5
19	1.8	4 5	1. 8	70	2. 1
20	2. 1	46	2. 4	7 1	2. 2
2 1	2.8	4 7	1. 9	72	1.8
2 2	2. 5	4 8	1. 5	73	1.6
2 3	2. 0	4 9	2.3	7 4	2. 0
2 4	2. 2	50	2.6	7 5	2. 0
2 5	2. 3	5 1	1. 7	76	1. 9
2 6	1. 2	52	1. 9	7 7	1. 5
2 7	2. 4	53	2. 0	78	2. 3
2 8	1. 9	5 4	2.4	79	2, 0
2 9	2. 6	5 5	2. 3	80	2. 1
3 0	2. 8				

【0049】 【表11】

化学式	E <sub>1/2</sub> (ルックス ・ 秒 )	化学式	E <sub>1/2</sub> (ルックス ・ 秒 )	化学式	E <sub>1/2</sub> (ルックス)
11- 4	2. 0	11-30	1. 9	11-56	1. 6
5	2. 3	3 1	2. 1	5 7	1. 8
6	1. 9	3 2	2. 0	5 <b>8</b>	2. 0
7	1.8	3 3	1. 2	5 <b>9</b>	1.6
8	2.0	3 4	1.5	60	1. 9
9	2. 3	3 5	2. 3	6 1	2. 2
10	2. 1	36	1.8	6 2	2. 0
1.1	2. 3	3 7	2. 0	63	1. 9
1 2	2.4	38	1.9	6 4	2, 4
1 3	1.8	3 9	1. 2	6 5	2. 1
1 4	1. 9	40	2. 1	66	2. 3
1 5	2. 3	4 1	2. 3	67	1.8
16	2. 2	4 2	2, 0	68	1.9
1 7	2. 1	4 3	2. 0	6 9	2.0
18	1.9	44	1. 9	70	2. 7
19	2. 0	45	2, 2	7 1	2. 2
2 0	2. 0	46	1.8	72	1.9
2 1	2.5	4 7	2. 3	73	1.6
2 2	2. 1	48	2.0	74	2.0
2 3	2. 0	4 9	1.8	7 5	1. 3
2 4	1. 8	50	1. 7	76	1. 9
2 5	1. 7	5 1	2.6	7.7	1. 8
26	1. 5	52	2. 2	7 8	2. 3
2 7	1. 7	5 3	2. 1	79	2. 0
28	1.6	5 4	1.5	80	2. 5
29	2.0	5 5	2.0		

【0050】表10および表11に見られるように、化学式I-5ないし化学式I-80で示されるアミン化合 30物,化学式II-4ないし化学式II-80で示されるアミン化合物を電荷輸送物質として用いた感光体についても、半減衰露光量 $E_{1/2}$  は良好であった。

### [0051]

【発明の効果】本発明によれば、導電性基体上に電荷輸送物質として前記一般化学式(I)または(II)で示されるアミン化合物を用いる事としたため、正帯電および負帯電においても高感度でしかも繰り返し特性の優れた感光体を得る事ができる。また、電荷発生物質は露光光線の種類に対応して好適な物質を選ぶことができ、一例405をあげるとフタロシアニン化合物、スクアリリウム化合物およびある種のビスアゾ化合物などを用いれば半導体レーザプリンターに使用可能な感光体を得ることができる。さらに、必要に応じて表面に被覆層を設置して耐久2性を向上することが可能である。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例に係る単層型感光体を示す断 面図

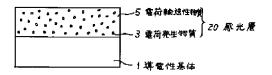
【図2】この発明の実施例に係る負帯電の積層型感光体を示す断面図

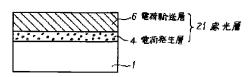
【図3】この発明の実施例に係る正帯電の積層型感光体を示す断面図

# 【符号の説明】

- 1 導電性基体
- 3 電荷発生物質
- 4 電荷発生層
- 5 電荷輸送物質
  - 6 電荷輸送層
  - 7 被覆層
  - 20 感光層
  - 21 感光層
  - 2 2 感光層

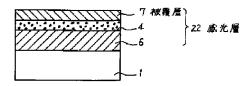






【図2】

【図3】



**DERWENT-ACC-NO:** 1992-405060

**DERWENT-WEEK:** 199249

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High sensitivity electrophotographic

photoreceptor contg. new heterocyclic substd. phenyl-amine deriv. as charge

transport material

**INVENTOR:** AMANO M; KOSHO N; KURODA M

PATENT-ASSIGNEE: FUJI ELECTRIC MFG CO LTD[FJIE]

**PRIORITY-DATA:** 1991JP-068657 (April 2, 1991)

**PATENT-FAMILY:** 

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

JP 04304465 A October 27, 1992 JA

**APPLICATION-DATA:** 

PUB-NO APPL-DESCRIPTOR APPL-NO APPL-DATE

JP 04304465A N/A 1991JP- April 2,

068657 1991

**INT-CL-CURRENT:** 

TYPE IPC DATE

CIPP G03G5/06 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04304465 A

# **BASIC-ABSTRACT:**

Electrophotographic photoreceptor contains amine cpd. of formula (I) or (II) as a charge transport material, in a photosensitive layer on conductive support. A = opt. substd. heterocyclic contg. at least N, O, and/or S atom; R1-R6 are each opt. substd. alkyl, aryl or aromatic heterocyclic.

The charge generation material used in the photoreceptor is, e.g., phthalocyanine, azo cpd., quinone cpds., cyanine dyes or Se cpds. Pref. in (I) and (II), R1-R6 are each CH3. In (I), R1 and R2 are each CH3 and R3 and R4 are each C2H5 or phenyl or R1 and R2 are each C2H5 and R3 and R4 are each benzyl. In (II) R5 is CH3 and R6 is C2H5 or phenyl.

ADVANTAGE - The photoreceptor has high sensitivity on positive and negative charging and good repeat characteristics.

In an example 50 pts.wt. x-type metal-free phthalocyanine, 100 pts. wt. amine cpd. of formula (I-1), 100 pts.wt. polyester resin and THF were kneaded for 3 hours. and applied on an Al deposited polyester film as conductive base material to obtain a photoreceptor having a dry thickness of 15 microns. The photoreceptor had half decay exposure of 1.8 lux-sec..

.D

CHOSEN- Dwg.2/3

TITLE-TERMS: HIGH SENSITIVE

**ELECTROPHOTOGRAPHIC** 

PHOTORECEIVER CONTAIN NEW

HETEROCYCLE SUBSTITUTE PHENYL

AMINE DERIVATIVE CHARGE TRANSPORT

**MATERIAL** 

**DERWENT-CLASS:** A89 E13 G08 P84 S06

**CPI-CODES:** A12-L05D; E07-H04; G06-F06; G06-F07A;

**EPI-CODES:** S06-A01A1;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 \*01\* Fragmentation

Code F010 F012 F013 F014 F015 F016

F019 F020 F021 F029 F211 F250 F299 F431

F499 F530 F750 G001 G002 G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022 G029 G040 G100 G112 G113 G221 G299 H1 H103 H121 H122 H141 H142 M1 M113

M119 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M143 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M320 M321 M322 M323 M342 M373 M391 M392 M393 M413 M510 M521 M522 M523 M532 M533 M540 M781 Q346 R043 Ring Index Numbers 00267 66874 Markush Compounds

9249D2701

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS:**: 0895U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

**Key Serials:** 0231 1291 2318 2427 2439 2498 2507 2513

2654 2728 2808

Multipunch Codes: 04- 143 144 316 332 398 431 435 47& 471

477 575 596 658 659 725

**SECONDARY-ACC-NO:** 

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1992-180011 **Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 1992-308852